



UNIVERSIDAD ANDRÉS BELLO

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Ciencias Químicas

***“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS DERIVADOS DE
BENZOTRIAZOL CON POTENCIAL ACTIVIDAD ANTICORROSIVA”***

**Unidad de Investigación para optar al grado académico de
Licenciado en Química**

**Autor de la Unidad de Investigación
Álvaro Samuel López Vargas**

**Director de Unidad de Investigación
Dr. Juan C. Santos
Dr. Carlos A. Escobar**

Santiago de Chile, 2016



UNIVERSIDAD ANDRÉS BELLO

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Ciencias Químicas

***“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS DERIVADOS DE
BENZOTRIAZOL CON POTENCIAL ACTIVIDAD ANTICORROSIVA”***

Álvaro Samuel López Vargas

Comisión Evaluadora:

Prof. Dr. Andrés Vega C.

Prof. Dr. Sebastián Miranda.

Santiago de Chile, 2016



ACTA DE CALIFICACIONES

NOTA DE ESCRITO DE UNIDAD DE INVESTIGACION

Con fecha 30 de septiembre de 2016, se entregó el escrito de la Unidad de Investigación realizada por el alumno **ÁLVARO LÓPEZ VARGAS**, RUT: 18.086.019-3 titulada **“Síntesis y caracterización de nuevos derivados de benzotriazol con potencial actividad anticorrosiva”**.

Las calificaciones obtenidas por el Sr. Álvaro López Vargas en esta etapa son las siguientes:

Comisión Evaluadora:

Prof. Dr. Andrés Vega C.

.....

Prof. Dr. Sebastián Miranda.

.....

Nota Final Escrito:

Doy fe de la veracidad de esta información.

Dra. Verónica Paredes García

Directora

Programa de Licenciatura en Química



ACTA DE CALIFICACIONES
NOTA DE PRESENTACIÓN ORAL Y DEFENSA DE
UNIDAD DE INVESTIGACION

Con fecha 9 de noviembre de 2016, se realizó la presentación y defensa de la Unidad de Investigación del alumno **ÁLVARO LÓPEZ VARGAS**, RUT: 18.086.019-3 titulada **“Síntesis y caracterización de nuevos derivados de benzotriazol con potencial actividad anticorrosiva”**.

Las calificaciones obtenidas por el Sr. Álvaro López Vargas en esta etapa son las siguientes:

Comisión Evaluadora:	Exposición Oral	Defensa
Prof. Dr. Andrés Vega C.
Prof. Dr. Sebastián Miranda.

Nota Final Presentación y Defensa:

Doy fe de la veracidad de esta información.

Dra. Verónica Paredes García
Directora
Programa de Licenciatura en Química

Primero quiero agradecer al Dr. Juan Carlos Santos por darme una oportunidad al trabajar junto a él en una de las etapas más importantes de mi formación, así como también al Dr. Carlos Escobar y al Dr. Alexander Trujillo, entre los tres han tenido una paciencia infinita conmigo sobre todo cuando no logro “ver” las cosas más obvias y simples. A la Dra. Eyleen Araya por todo su apoyo brindado.

Este trabajo se lo dedico principalmente a mi madre que me ha dado todo el apoyo para poder sacar adelante mi carrera, me ha acompañado paso a paso y sobretodo se encuentra presente en mis momentos más críticos y difíciles así como también se encuentra presente en mis mejores momentos.

Finalmente agradecer a mis compañeros de carrera más cercanos “Los cool del pasillo”, agradecimientos especiales a Erwin, Cesar, Maite, Fabiola, Rodrigo, Kevin, Katherin y destacar a Carolina Muñoz López que en mi último años y medio de carrera me ha apoyado de una forma inimaginable, me ha ayudado y siempre sabe cómo sacarme una sonrisa cuando estoy con mis caras largas. A los chicos de organometacorrosion por todos los buenos momentos compartidos en el laboratorio y fuera del laboratorio.

DIVULGACIÓN DE RESULTADOS Y FINANCIAMIENTO

El avance de esta unidad de investigación ha sido presentado en las XXXI Jornadas Chilenas de Química, realizado los días 19 al 22 de Enero del 2016, en la ciudad de Concepción, Chile.

Financiado por FONDECYT bajo el proyecto 1120785.

Resumen

Uno de los principales problemas que existen en la industria eléctrica está relacionado con la corrosión de las bobinas de cobre que hacen parte de los transformadores eléctricos de poder. La principal causa conocida de este inconveniente, tiene relación con la presencia de compuestos azufrados, principalmente el Dibencil Disulfuro, DBDS. Este compuesto se utiliza debido a sus propiedades refrigerantes y antioxidantes, brindando estabilidad térmica al aceite. Pero debido a su alta afinidad por el cobre, puede reaccionar y generar sulfuro de cobre, Cu_2S , el cual ocasiona fallas en los transformadores generando cortocircuitos. Para el tratamiento de este problema se han presentado diversas soluciones, entre las cuales podemos mencionar; la remoción y cambio total del aceite, remoción selectiva del DBDS desde el aceite o la adición de inhibidores a los equipos en funcionamiento. Las primeras alternativas hasta ahora han resultado costosas, ineficientes y complicadas, ya que en un transformador eléctrico de poder típico se utilizan entre 30 y 50 mil litros de aceite, además hay que detener la operación de los equipos. Por su parte, la última alternativa permite agregar los inhibidores con los transformadores en pleno funcionamiento, y de esta forma evitar que el DBDS entre en contacto con el cobre, previniendo el deterioro de las bobinas.

En estudios previos se ha demostrado que, el benzotriazol y algunos derivados, poseen propiedades anticorrosivas para el cobre, dada la posibilidad de interacción N-Cu que se puede generar. Por lo tanto, en este trabajo se plantea el objetivo de encontrar compuestos con mejor capacidad inhibidora, basados en la posibilidad de aumentar los centros de nitrógeno en un solo compuesto. De esta forma es posible incrementar el número de interacciones entre el inhibidor y la superficie de cobre, generando un mayor recubrimiento por parte del inhibidor y de esta forma generar un mejor anticorrosivo.

Por lo tanto, en este trabajo se planteó la síntesis y caracterización química de una amina terciaria de benzotriazol y la evaluación de su capacidad inhibidora en la corrosión del cobre por DBDS. Finalmente, se pudo verificar, que el aumento de los centros de interacción en el inhibidor, aumenta la capacidad inhibidora de corrosión.

Abstract

Sulfur has been identified as the main culprit for the corrosion of metallic copper i.e. for the failures in power transformers. Sulfur compounds are used both as oxidation inhibitors in mineral insulating oils, and as a reducer of aging speed. Also, they avoid the formation of acid materials and crusts over the metallic copper, but during the operation procedure of a power transformer, some sulfur compounds can corrode the copper surface yielding products such as Cu_2S . It has been postulated that the mechanism of failure involves the formation of conducting particles of copper sulfide, over copper conductors. Some efforts oriented to inhibit this process (i.e. passivate the oils) for protection of the copper conductors against corrosive sulfur has been developed, resulting the benzotriazole as the type of compounds that has been shown the best results.

Therefore, this work aims to prepare tertiary amines derivatives of benzotriazole to get higher covering capacity on copper surface and in this way, to obtain higher corrosion inhibition capacity in dielectric oil medium. The synthesis of different compounds was performed through nucleophilic substitution of benzotriazole over tris(chloromethyl)amine. The new compounds were evaluated as corrosion inhibitors using standard protocols established by ASTM to test corrosion inhibitors in mineral oils.

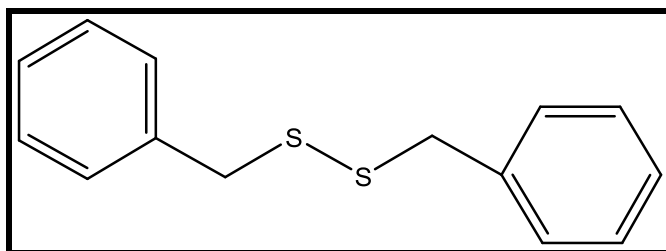
Índice

Agradecimientos.	v
Divulgación de resultados.	vi
Resumen.	vii
Abstract.	viii
1. Introducción.	1
2. Hipótesis.	5
3. Objetivos.	6
3.1. Objetivos generales.	6
3.2. Objetivos específicos.	6
4. Parte experimental.	7
4.1. Reactivos.	7
4.2. Materiales.	8
4.3. Equipos.	9
5. Procedimiento experimental.	10
5.1. Síntesis de Tris(clorometil)amina.	10
5.2. Síntesis de aminas terciarias de benzotriazol forma 1.	11
5.3. Síntesis de aminas terciarias de benzotriazol forma 2.	11
5.4. Evaluación de inhibidores de corrosión.	15
6. Resultados.	17
6.1. Caracterización de tris(clorometil)amina mediante difracción de rayos-X.	17
6.2. Caracterización de tris(1-metilen benzotriazolil)amina mediante 1H -RMN (C1.).	19
6.3. Caracterización de la mezcla N,N-dimetilmetanamina-1 <i>H</i> -benzotriazol y N,N-dimetilmetanamina-2 <i>H</i> -benzotriazol mediante 1H -RMN.	21
6.4. Caracterización de N,N-dimetilmetanamina-1 <i>H</i> -benzotriazol mediante difracción de rayos-X.	22
6.5. Análisis de inhibidores de corrosión en 200 ppm de DBDS.	24
6.6. Análisis de inhibidores de corrosión en 200 ppm sobre las 72 horas	24
6.7. Análisis de inhibidores de corrosión de concentración 1 ppm en 400 ppm de DBDS.	25

6.8. Análisis de relación agente corrosivo/inhibidor con tiempos máximos de inhibición.	25
7.0. Conclusiones	27
8.0. Bibliografía.	28

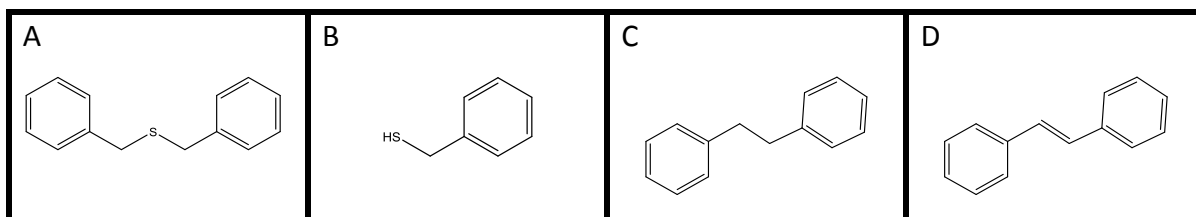
1. Introducción.

La corrosión en las bobinas de cobre de los transformadores de poder, es uno de los principales problemas que se presenta en la industria eléctrica¹. Los transformadores de poder consisten en un dispositivo el cual se encarga convertir la tensión de la energía eléctrica a diferentes niveles de tensión. Se constituye por una o más bobinas de cobre, devanadas sobre un núcleo cerrado de material ferromagnético, pero aisladas entre sí eléctricamente. Los materiales ferromagnéticos se utilizan en los transformadores para maximizar el acoplamiento entre los devanados, así como para disminuir la corriente necesaria para la operación del transformador. El devanado consiste en las vueltas que da el material conductor alrededor del núcleo dando origen a las bobinas. Las bobinas de cobre se encuentran sumergidas en aceite dieléctrico. Los transformadores eléctricos de poder trabajan a temperaturas alrededor de 100°C, por lo que el aceite dieléctrico necesita ser térmicamente estable y, se recurre al uso de aditivos y/o antioxidantes para evitar el envejecimiento del aceite, dentro de los cuales, el más utilizado en la industria eléctrica es el DBDS, dibencil disulfuro² (Estructura 1.). Sin embargo, en los equipos que han presentado fallas por corrosión de cobre en las bobinas, siempre el DBDS ha estado presente. Su presencia ha sido corroborada mediante diferentes técnicas analíticas, principalmente GC-ECD.



Estructura 1: dibencil disulfuro.

La interacción del DBDS con la superficie de cobre y la posterior generación de sulfuro de cobre, puede generar subproductos como el sulfuro de dibencilo (A), sulfuro de bencilo (B), dibencilo (C) y estilbeno (D) (Estructura 2.).



Estructura 2: sub productos en la formación de Cu_2S .

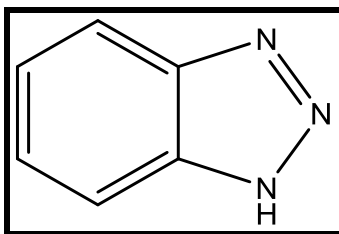
Diferentes tratamientos han sido propuestos para evitar la corrosión del cobre por el DBDS, entre los cuales se puede destacar, la remoción y cambio total del aceite, la remoción selectiva del agente corrosivo y el uso de inhibidores de la corrosión del cobre.

La primera consiste en remover y cambiar todo el aceite que utilizan los transformadores (entre 30-50 mil litros). Es un procedimiento costoso y no se puede asegurar que todo el material corrosivo es retirado del equipo, ya que normalmente se encuentra adsorbido en diferentes partes del transformador. La segunda involucra el uso de materiales adsorbentes que puedan ser capaces de retener de forma selectiva el DBDS manteniendo intactas las propiedades dieléctricas del aceite. En los casos mencionados anteriormente, el equipo debe ser sacado de funcionamiento, lo cual incrementa los costos. Mientras que, el uso de agentes anticorrosivos presenta buenas perspectivas, ya que el agente inhibidor se puede adicionar al aceite aun con el transformador en pleno funcionamiento y de esta forma competir por el recubrimiento de la superficie de cobre de las bobinas.



Imagen 1: transformador de poder afectado por el problema de corrosión.

Entre los principales compuestos que han sido utilizados como inhibidores de la corrosión del cobre, podemos destacar el BTA, 1,2,3-Benzotriazol³ (Estructura 3.). Este compuesto ha sido ampliamente utilizado⁴ en solución acuosa y bajo diferentes condiciones de salinidad y acidez, a diferencia de métodos lipídicos, donde prácticamente no existe información al respecto.



Estructura 3: 1, 2, 3-benzotriazol.

El BTA disuelto en aceite puede prevenir el cambio de color en la superficie del cobre, gracias a la interacción nitrógeno-cobre que realiza la molécula con la superficie de cobre, se origina una mono capa sobre el cobre y de esta forma evita que los agentes corrosivos, como el DBDS, puedan coordinar con el cobre, previniendo de esta forma la corrosión.

Existen algunas evaluaciones, de BTA y algunos derivados como inhibidores de corrosión de cobre en aceite dieléctrico, realizadas en nuestros laboratorios⁵. En esos estudios se pudo observar el efecto del sustituyente en los anillos, aromático

y triazólico, del BTA, tanto en la inhibición como en la solubilidad en el medio mencionado.

Teniendo en cuenta esta base referencial, en la presente unidad de investigación, se desean sintetizar aminas terciarias del benzotriazol, cuyas características estructurales permitan modificar y mejorar la interacción de estos compuestos con la superficie de cobre, incrementando la actividad inhibidora frente al proceso de corrosión en el cobre.

2. Hipótesis.

Teniendo en cuenta que:

- El benzotriazol ha sido utilizado como inhibidor de corrosión del cobre.
- La inhibición se da al formar una capa protectora de BTA sobre la superficie del cobre, la cual es formada mediante la interacción N-Cu.
- La modificación estructural del BTA altera la interacción N-Cu.

Es posible plantear que una estructura molecular con mayor cantidad de centros de interacción N-Cu (aminas terciarias de BTA) permitirá una acción sinérgica entre los centros de interacción y un mayor recubrimiento por molécula de la superficie, lo que generará un sistema con mayor efectividad en el proceso de inhibición de la corrosión de cobre.

3. Objetivos.

3.1 Objetivos Generales.

Evaluar la capacidad de benzotriazolil aminas terciarias como inhibidores de la corrosión de cobre en aceite dieléctrico que contiene dibencil disulfuro.

3.2 Objetivos Específicos.

- Sintetizar aminas terciarias de benzotriazol.
- Caracterizar los compuestos sintetizados mediante 1H -RMN y difracción de rayos-X.
- Evaluar la capacidad inhibidora de corrosión en el cobre de los nuevos derivados del benzotriazol.

4. Parte Experimental.

4.1 Reactivos.

- Hexametilentetramina, $C_6H_{12}N_4$, 99%, MM: 140.19 g/mol, Sigma-Aldrich.
- Pentacloruro de fosforo, PCl_5 , 99%, MM: 208.24 g/mol, Merck.
- Benzotriazol, $C_6H_5N_3$, 99%, MM: 119.12 g/mol, Sigma-Aldrich.
- Dibencil disulfuro, $C_{14}H_{14}S_2$, 98%, MM: 246.4 g/mol, Sigma-Aldrich.
- Aceite mineral.
- Diclorometano, CH_2Cl_2 , 99.8%, MM: 84.93 g/mol, J.T. Baker.
- N,N-Dimetilformamida, $HCON(CH_3)_2$, 99.8%, MM: 73.10 g/mol, Merck.
- Hexano, C_6H_{14} , 95%, MM: 86.18 g/mol, J.T. Baker.
- Cloroformo, $CHCl_3$, 99.8 %, MM: 119.38 g/mol, J.T. Baker.
- Hidróxido de potasio en lentejas, KOH, 85%, MM:56.11.
- Hidróxido de Sodio en lentejas, NaOH, 97%, MM: 40.00 g/mol, Arquimed.
- Hexano técnico.
- Acetato de etilo técnico.
- Diclorometano técnico
- Sílica gel, Merck.
- Nitrógeno gaseoso extra puro.
- Argón gaseoso extra puro.

4.2 Materiales.

- Condensador Liebig.
- Manto calefactor.
- Balón de fondo redondo de 50 ml.
- Embudo de decantación de 250 ml.
- Placa calefactora y agitadora.
- Barra de agitación magnética.
- Pinza de 3 dedos.
- Nuez.
- Soporte universal.
- Argolla para embudo.
- Mortero de porcelana.
- Balanza analítica.
- Pesa sales.
- Espátula.
- Botellas duran schott de 250 ml.
- Lámina de cobre.
- Matraces aforados de 250 ml, 500 ml, y 2000 ml.
- Columna cromatográfica.
- Probeta de 10 ml.
- Vasos de precipitado de 100 ml.
- Cánula.
- Tubos de ensayo.
- Tubos de schlenk.
- Linea schlenk.

4.3 Equipos.

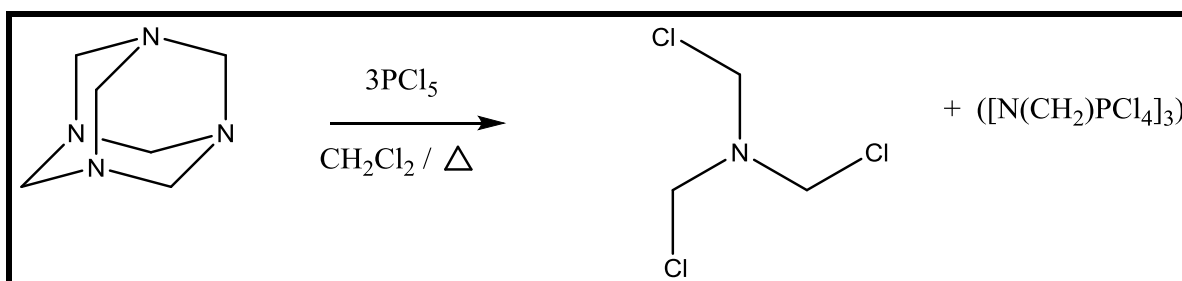
- RMN Bruker 400 Ultrashield, Avance 400.
- Difractometro de rayos-X Bruker, Smart Apex-II.
- Sonicador Elma S 30 H de 280 Watts de Potencia.

5. Procedimiento Experimental.

5.1 Síntesis de tris(clorometil)amina.

En un balón de fondo redondo de 50 mL se agregaron 1,14 gramos de hexametilentetramina (8,13 mmol) disueltos en 10 mL de diclorometano junto con 5 gramos de pentacloruro de fósforo (24,01 mmol) también disueltos en 10 mL de diclorometano a la mezcla resultante se añadieron 10 mL más de diclorometano. El balón con la mezcla se conectó a un refrigerante Liebig y se realizó reflujo durante 7 horas a 100°C con agitación constante⁶⁻⁷. Transcurrido este tiempo se observó un cambio de tonalidad de la mezcla.

La mezcla fue concentrada en un rotavapor hasta evaporar todo el solvente dejando como resultado un aceite, el cual debió ser sellado inmediatamente para impedir el paso de humedad ya que la tris(clorometil)amina es propenso a hidrolizar⁸. Esta mezcla se dejó reposar durante dos días hasta obtener cristales incoloros, los cuales correspondían a la tris(clorometil)amina. El resumen del procedimiento descrito anteriormente se puede apreciar en el esquema 1. El producto fue confirmado mediante difracción de rayos-X (estructura 5.).



Esquema 1: mecanismo para la obtención de amina terciaria tris(clorometil)amina.

La síntesis para obtener aminas terciarias de benzotriazol se realizó de dos formas utilizando distintas condiciones de reacción, en la primera forma, denominada forma 1 se utiliza NaOH como base mientras que para la segunda forma, forma 2 se utiliza KOH como base y se realiza en atmosfera inerte, en los puntos 5.2 y 5.3 se procede a detallar las reacciones.

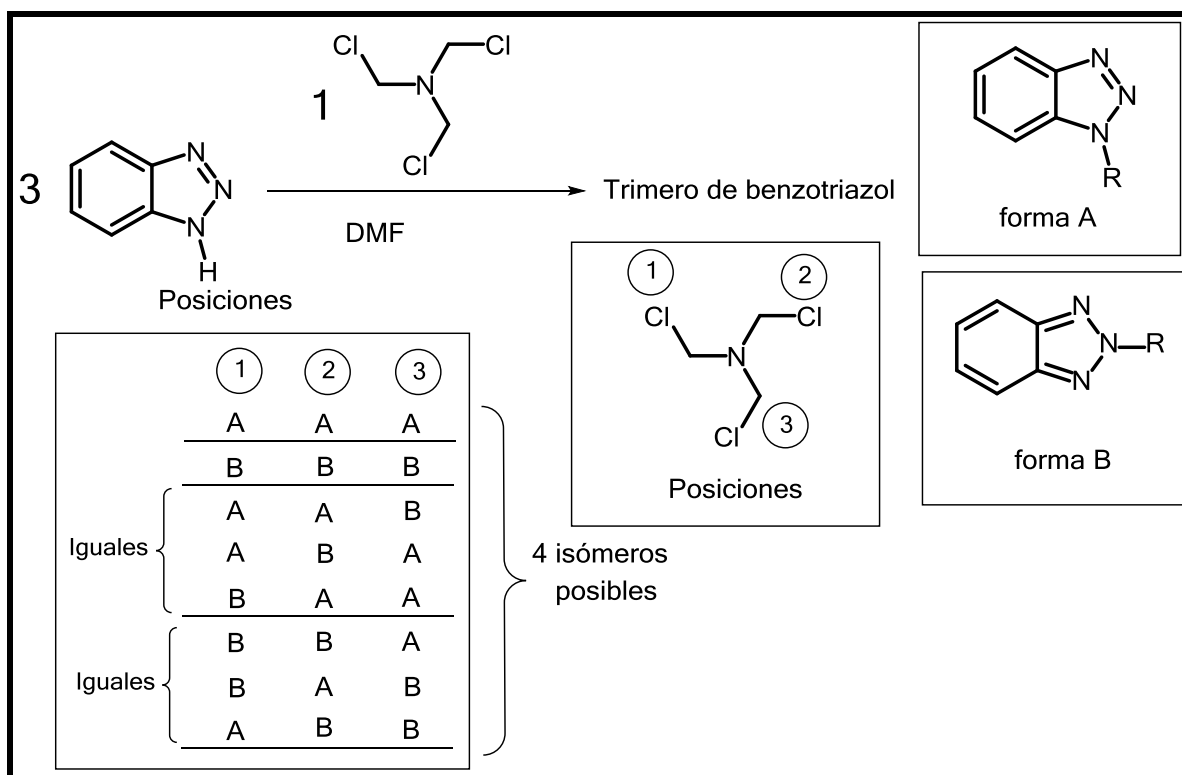
5.2 Síntesis de aminas terciarias de benzotriazol forma 1.

En un balón de fondo redondo de 50 mL se agregó 1,00 g (6,17 mmol) del precursor tris(clorometil)amina, junto con 2,20 g (0,32 mmol) de benzotriazol con 0,013 g (0,32 mmol) de NaOH pulverizado, disueltos en 10 mL de dimetilformamida. La mezcla resultante se dejó bajo agitación constante durante 1 hora a temperatura ambiente. Posteriormente, se realizó una extracción con 3 porciones de cloroformo (10 mL cada una) junto a 3 porciones de agua destilada (10 mL cada una) los compuestos fueron retenidos en la fase orgánica, la cual fue concentrada en rotavapor hasta que el solvente fue evaporado completamente obteniéndose un aceite⁹. El aceite resultante de la reacción fue purificado mediante columna cromatográfica, utilizando una mezcla de acetato de etilo:hexano = 1:5 v/v. De la columna se obtuvo un producto incoloro denominado **C1**. Su estructura fue caracterizada mediante ¹H-RMN (imagen 3.).

5.3 Síntesis de aminas terciarias de benzotriazol forma 2.

En un tubo Schlenk se agregaron 3,31 g (27,79 mmol) de benzotriazol junto con 1,62 g (28,87 mmol) de KOH pulverizado, en otro tubo Schlenk se agregaron 1,52 g (9,38 mmol) de tris(clorometil)amina disueltos en 10 mL de dimetilformamida. Esta mezcla se trasvasió mediante una cánula al tubo schlenk que contiene benzotriazol y KOH, el trasvasiado se realizó lentamente ya que al juntar ambas mezclas esta libera calor. La mezcla resultante se dejó bajo agitación constante durante 1 hora a temperatura ambiente y utilizando atmosfera inerte de argón. Posteriormente, se realizó una extracción con 3 porciones de cloroformo (10 mL cada una) junto a 3 porciones de agua destilada (10 mL cada una) nuevamente los compuestos fueron retenidos en la fase orgánica, la cual fue

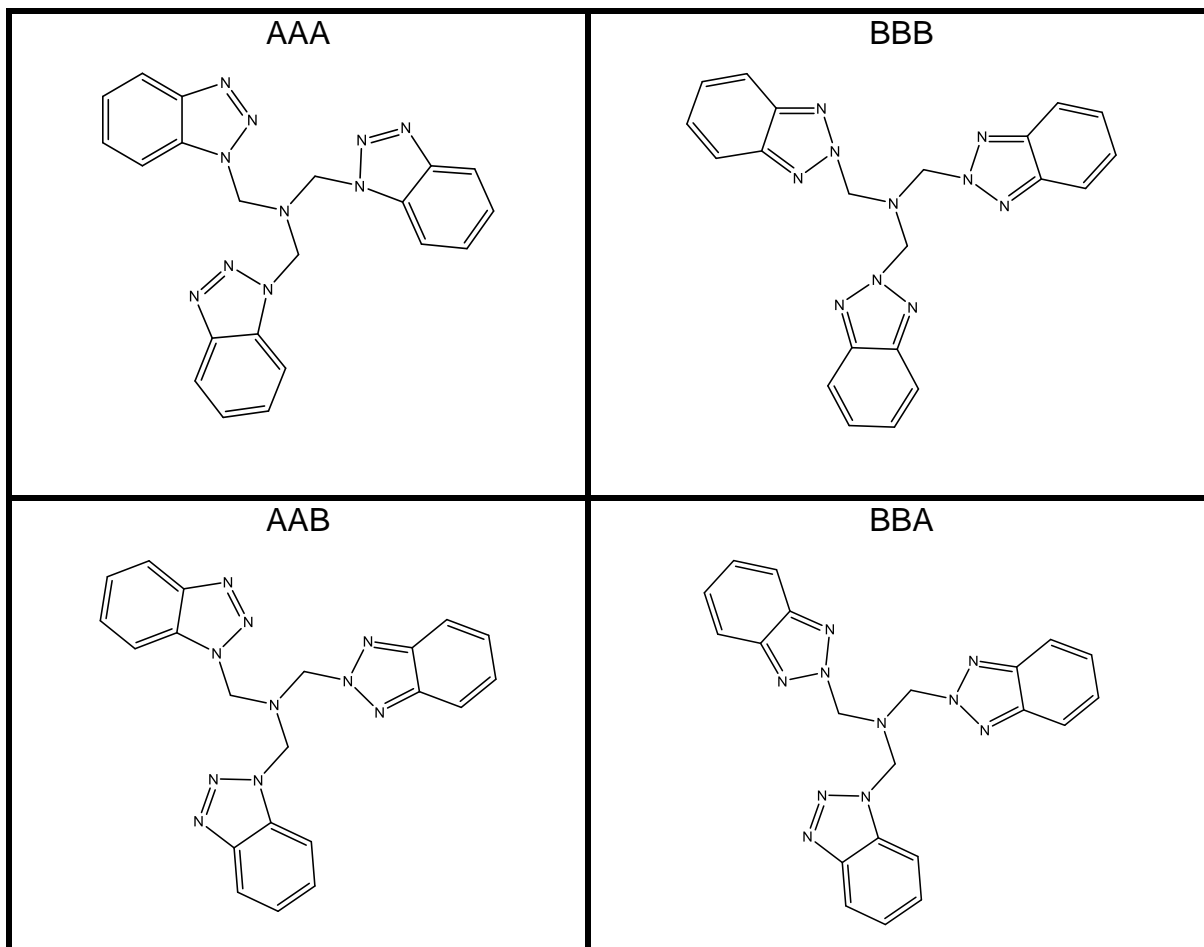
concentrada en rotavapor hasta que el solvente fue evaporado completamente obteniéndose un aceite. Este compuesto fue caracterizado mediante difracción de rayos-X (estructura 6.). El aceite resultante de la reacción fue purificado mediante columna cromatográfica, utilizando una mezcla de acetato de etilo:diclorometano = 1:10 v/v sin embargo, no fue posible separar los productos de dicho aceite obteniendo una mezcla a la cual denominamos **C2** el cual fue caracterizado mediante ^1H -RMN (Imagen 4.). Del aceite se pudieron separar cristales de un compuesto, al cual denominaremos **C3**.



Esquema 2: síntesis de trímeros de benzotriazol.

En el esquema 2 podemos observar las dos posibles formas en que se puede realizar la sustitución en el benzotriazol, mediante sustitución en la posición del nitrógeno 1, N1, que se denominó, forma A y mediante sustitución en la posición N2 o forma B. Además, se observa la tris(clorometil)amina con las tres posiciones en las cuales puede interactuar con las dos formas del benzotriazol. Las interacciones anteriores pueden generar la estructura de los posibles trímeros, por

lo tanto estas interacciones pueden generar diferentes trímeros. Las múltiples combinaciones, solo permiten la generación de 4 isómeros, los cuales denominare AAA, BBB, AAB y BBA (Estructura 4.).



Estructura 4: isómeros posibles de aminas terciarias de benzotriazol.

Para poder determinar la estructura mediante ^1H -RMN es necesario hacer un pequeño análisis. Al tener los 4 isómeros separados y observándolos de manera independientes, los isómeros AAA y BBB tendrán una señal correspondiente a los protones de grupo metilén, el cual se encuentra sustituido en las posiciones N1 o N2 del benzotriazol y las otras señales corresponderán a señales del anillo aromático. Para poder diferenciar la señal del metilén, es necesario considerar que mediante la sustitución en N2, el benzotriazol se encontrará en su forma contribuyente, lo cual ocasionará que el grupo metilén se encuentre más apantallado y esto ocasionará que aparezca a un mayor campo y a un menor

desplazamiento químico en comparación al compuesto sustituido en N1. Para los isómeros AAB y BBA deberían obtenerse dos señales distintas de las aromáticas, estas corresponderán a una mezcla de las señales de AAA y BBB, las cuales podremos diferenciar ya que tendremos una señal con un menor desplazamiento químico correspondiendo a una sustitución en N2. Además, para el isómero AAB la señal correspondiente al metilen sustituido en N1 deberá poseer una integración de 4 protones mientras que para N2 se esperará una integración de 2 protones. Para el isómero BBA tendremos el caso contrario, una integración de 2 protones para la sustitución en N1 y 4 protones cuando la sustitución es en N2. De esta forma podemos identificar el isómero obtenido.

5.4 Evaluación de inhibidores de corrosión.

Para evaluar la capacidad inhibidora de corrosión de los compuestos obtenidos, se trabajó bajo las normas ASTM D1275 (Standard Test Method for Corrosive Sulfur in Electrical Insulating Oils)¹⁰ y ASTM D130/IP 154 (ASTM copper strip corrosion standards) las cuales son técnicas colorimétricas que consisten en comparar los colores de una placa de cobre sometida al proceso de corrosión con una cartilla de colores estándar. La descripción del procedimiento se describe a continuación.

Se cortan láminas de cobre de 5.0 cm de largo y 1.3 cm de ancho las cuales son pulidas con Brasso® y sumergidas en acetona para limpiar algún resto de suciedad. Se prepara una solución de aceite dieléctrico que contiene 200 ppm de DBDS. La solución es agregada a una botella Duran Schott de 250 ml junto con aceite dieléctrico con el producto a evaluar su capacidad inhibidora, se sumerge la lámina de cobre y se burbujea durante 5 minutos con nitrógeno gaseoso con el fin de remover el oxígeno disuelto en la solución de aceite. Las muestras son selladas y puestas en una estufa a 150°C durante 72 horas. Una vez transcurrido el tiempo, la placa de cobre se extrae y se compara con la carta de colores ASTM D130/IP 154 para comprobar el grado de corrosión sufrido (imagen 2.).



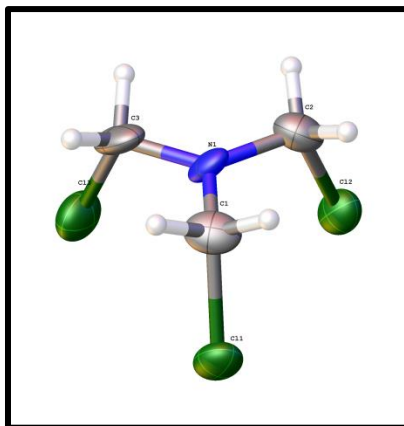
Figura 1: placas de cobre después de ser sometidas al ensayo de corrosión junto a la carta de colores ASTM.

Para evaluar la capacidad anticorrosiva de los compuestos obtenidos, se siguió la metodología descrita previamente, pero con una pequeña variación. Los inhibidores se agregan a la solución de aceite con 200 ppm de DBDS, se adiciona la placa y se continúa con el procedimiento como se indicó en el protocolo anterior. Se trabajó con concentraciones de 4, 2 y 1 ppm de inhibidor realizando 3 ensayos, el primero utilizando la solución de aceite con 200 ppm de DBDS durante 72 horas. Con el compuesto que mejor desempeño se obtenga, y utilizando la concentración correspondiente (manteniendo la de DBDS en 200 ppm), se realizará una evaluación a tiempos superiores a las 72 horas. Finalmente, se aumentará al doble la concentración de DBDS (400 ppm) y se evaluará el tiempo máximo de inhibición con la concentración mínima de agente inhibidor. Los compuestos utilizados corresponden a los productos que denominamos previamente como C1 y C2.

6. Resultados.

6.1 Caracterización de tris(clorometil)amina mediante difracción de rayos-X.

Se determinó que la tris(clorometil)amina posee un grupo espacial $P2_1/n$, en la cual los tres átomos de cloro en que se encuentran en dirección opuesta al par de electrones libres del nitrógeno, los ángulos entre Cl-C-N son de $113,25^\circ$, $111,44^\circ$ y $114,86^\circ$. La distancia entre Cl-N son de $2,696 \text{ \AA}$, $2,764 \text{ \AA}$ y $2,761 \text{ \AA}$ (estructura 5.). Se confirma que el precursor de la reacción fuera el producto deseado. El resumen de los datos cristalográficos los podemos ver en la tabla 1.



Estructura 5: Tris(clorometil)amina

Tabla 1. Datos cristalográficos de Tris(clorometil)amina.

Formula empírica	$C_3H_6Cl_3N$
Peso Molecular g/mol	162.44
Temperatura/K	296.15
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
a/Å	6.61(2)

b/Å	9.73(3)
c/Å	10.79(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	89.87(3)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/Å ³	693(4)
Z	4
$\rho_{\text{calc}} \text{ g/cm}^3$	1.556
μ/mm^{-1}	1.207
F(000)	328.0
Radiación	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ rango de datos colectados/ $^\circ$	5.64 to 59.174
Rangos index	$-8 \leq h \leq 8, -13 \leq k \leq 13, -14 \leq l \leq 14$
Reflexiones colectadas	8137
Reflexiones independientes	1819 [Rint = 0.3107, Rsigma = 0.1993]
Datos/restraints/parámetros	1819/0/64
Goodness-of-fit on F2	2.135
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	R1 = 0.1811, wR2 = 0.3577
Final R indexes [all data]	R1 = 0.3552, wR2 = 0.4971
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	2.03/-2.54

6.2 Caracterización de tris(1-metilen benzotriazolil)amina mediante ^1H -RMN (C1.).

En la imagen 3 podemos apreciar el espectro de resonancia magnética nuclear de protones correspondiente a C1. Las principales características que podemos deducir son las siguientes:

Formula Química: $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_{10}$

MM: 410.40 g/ mol

Sólido blanco, rendimiento 11.15%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.05 (t, $J = 9.2$ Hz, 4H), 7.90 (dd, $J = 12.0, 8.6$ Hz, 17H), 7.56 (dd, $J = 13.3, 7.3$ Hz, 4H), 7.45 – 7.38 (m, 14H), 6.03 (s, 9H), 2.51 (s, 19H).

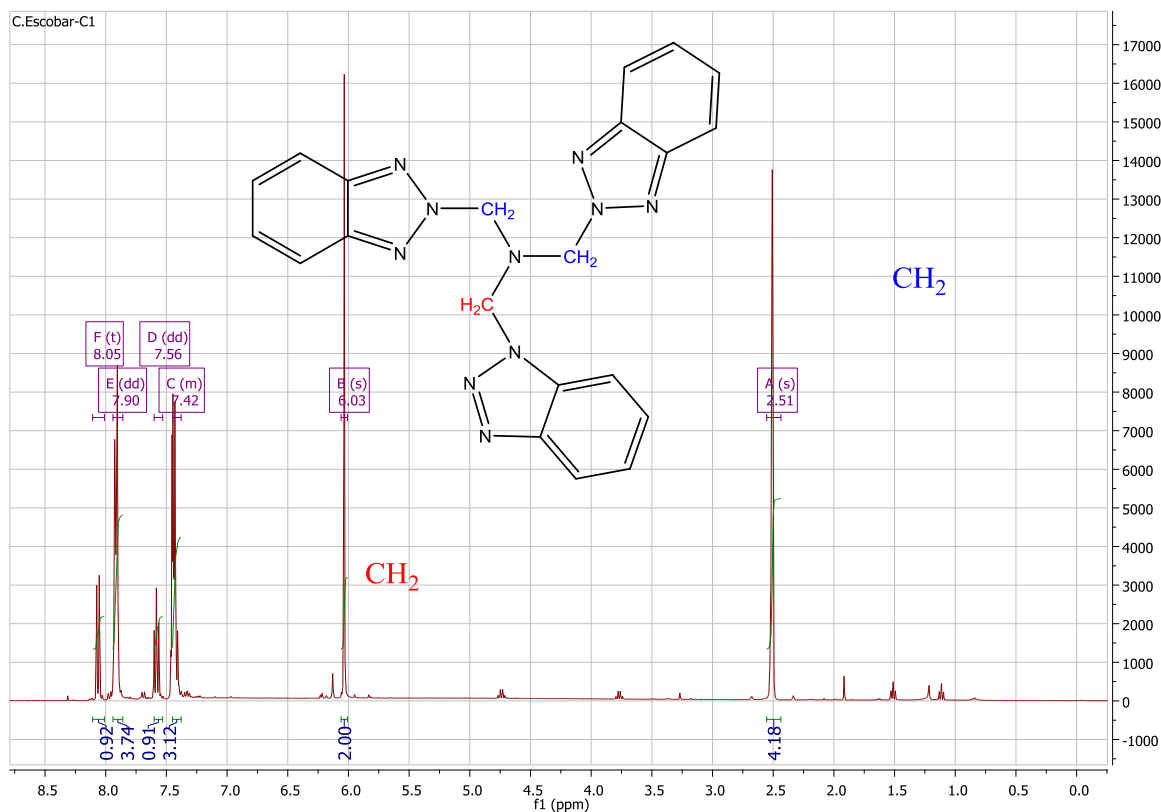


Imagen 3: espectro de ^1H -RMN para C1 (BBA.).

En el espectro ^1H -RMN del producto C1 podemos observar tres regiones 2.5 ppm, 6.00 ppm y 7.00 ppm la cual corresponde a las señales de protones de los tres anillos aromáticos, a 2.51 ppm señal de tipo singulete con integración de 4

protones, corresponden a los protones del grupo metileno sustituido en N2 señalado en azul, a más bajo campo tenemos una señal de 6.03 ppm de tipo singulete con integración de 2 protones, correspondiendo a los protones del grupo metileno sustituido en N1 el cual se encuentra señalado en rojo. Según el análisis realizado en la sección 5.3 y la integración de dichas señales podemos determinar que la estructura del compuesto corresponde al isómero que fue denominado BBA.

6.3 Caracterización de la mezcla N,N-dimetilmetanamina-1*H*-benzotriazol y N,N-dimetilmetanamina-2*H*-benzotriazol mediante ^1H -RMN.

En la imagen 4 podemos apreciar el espectro de resonancia magnética nuclear de protones el cual, no corresponde a un compuesto puro, sino a una mezcla. De su análisis se logra identificar el compuesto N,N-dimetilmetanamina-2*H*-benzotriazol, el cual posee una sustitución en N2.

Formula química: $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4$

MM: 176.20

Cristal incoloro, rendimiento 18.97%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.93 (d, $J = 8.4$ Hz, 11H), 7.76 (dd, $J = 6.5, 3.0$ Hz, 4H), 7.48 (d, $J = 8.3$ Hz, 12H), 7.35 (t, $J = 7.6$ Hz, 12H), 7.24 (dd, $J = 13.6, 6.0$ Hz, 17H), 5.26 (s, 25H), 2.26 (s, 76H).

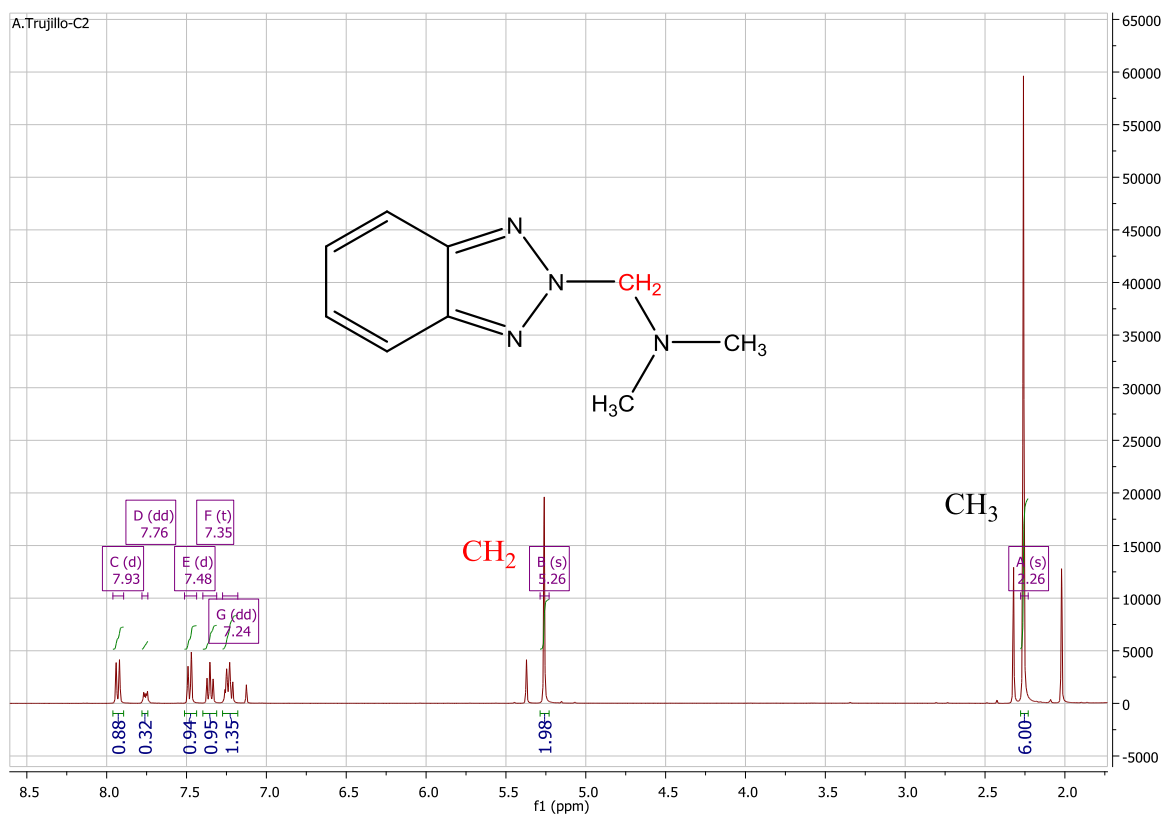
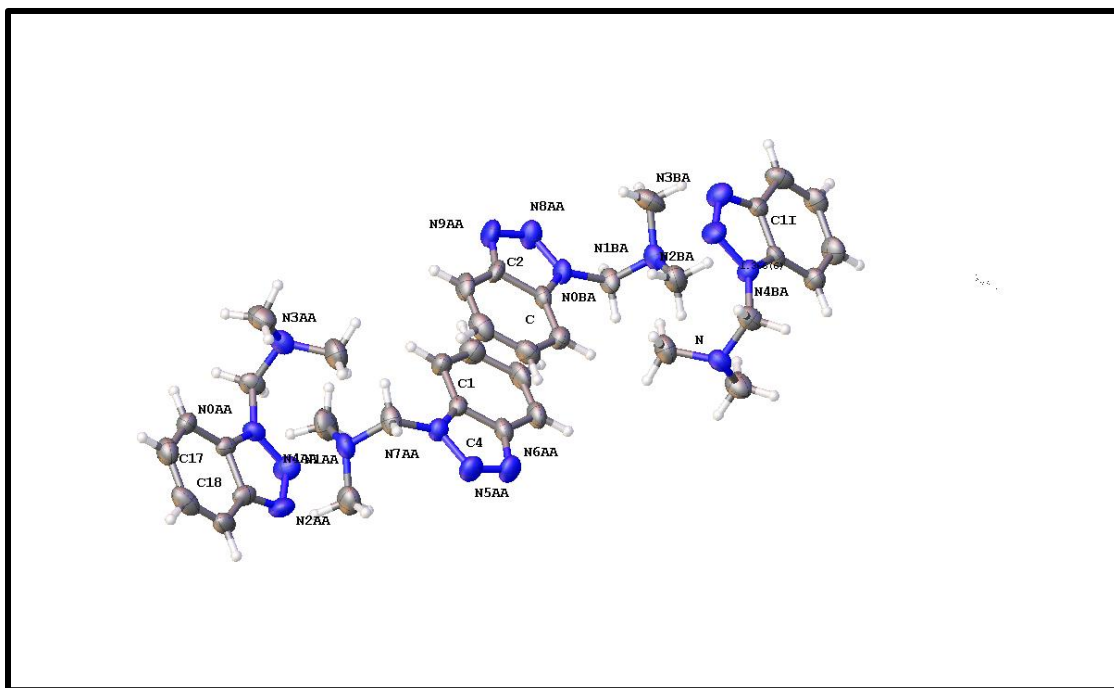


Imagen 4: espectro de ^1H -RMN para C2.

En el espectro ^1H -RMN del producto C2 podemos observar tres regiones de señales, en 7 ppm correspondientes a los protones del anillo aromático, en 2 ppm correspondientes a protones del grupo metilo, señalado en negro y 5 ppm correspondientes a los protones del carbono metilénico señalado en rojo.

6.4 Caracterización de N,N-dimetilmetanamina-1*H*-benzotriazol mediante difracción de rayos-X.

El análisis de los cristales del producto C3, nos indica que pertenece a uno de los isómeros que está presente en la mezcla del producto C2, siendo este el isómero “a” N,N-dimetilmetanamina-1*H*-benzotriazol, la cual podemos observar en la estructura 6. El resumen de los datos cristalográficos los podemos ver en la tabla 2.



Estructura 6: N,N-dimetilmetanamina-1*H*-benzotriazol (C2.).

Tabla 2. Datos cristalográficos de N,N–dimetilmetanamina–1H–benzotriazol.

Formula Empírica	C ₉ H ₁₂ N ₄
Peso Molecular g/mol	175.97
Temperatura/K	296.15
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P1
a/Å	6.4639(5)
b/Å	9.6326(8)
c/Å	16.1459(12)
α/°	81.735(3)
β/°	78.519(3)
γ/°	70.447(3)
Volumen/Å ³	925.14(13)
Z	4
ρ _{calc} g/cm ³	1.263
μ/mm ⁻¹	0.082
F(000)	375.0
Radiacion	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Rango de datos colectados/°	4.504 to 60.424
Rangos Index	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 22
Reflexiones colectadas	34307
Reflexiones independientes	10099 [Rint = 0.0520, Rsigma = 0.0523]
Datos/restraints/parametros	10099/3/477

Goodness-of-fit on F2	1.009
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0626, wR2 = 0.1445
Final R indexes [all data]	R1 = 0.0862, wR2 = 0.1653
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.41/-0.66
Flack parameter	1.7(10)

6.5 Análisis de inhibidores de corrosión en 200 ppm de DBDS.

Se analizaron los compuestos C1 y C2, a concentraciones de 4, 2 y 1 ppm en soluciones de aceite dieléctrico con una concentración de 200 ppm de DBDS quedando relaciones de 50:1, 100:1 y 200:1 de agente corrosivo/inhibidor durante 72 horas (Tabla 3.).

Tabla 3. Resumen de resultados de los inhibidores de corrosión en 72 horas (SC: sin corrosión, C: corrosión).

	200 ppm DBDS		
Muestra	4 ppm	2 ppm	1 ppm
C1	SC	SC	SC
C2	SC	SC	SC

6.6 Análisis de inhibidores de corrosión en 200 ppm de DBDS sobre las 72 horas.

Al no observar corrosión en las muestras de 1 ppm de inhibidor se decidió dejar las muestras sobre las 72 horas en estufa para poder detectar el tiempo límite de inhibición en 200 ppm de agente corrosivo (Tabla 4.).

Tabla 4. Resumen de resultados de 1 ppm de inhibidor sobre 72 horas (SC: sin corrosión, C: corrosión).

	200 ppm DBDS	
Muestra	96 horas	120 horas
C1	SC	C
C2	C	C

6.7 Análisis de inhibidores de corrosión de concentración 1 ppm en 400 ppm de DBDS.

Se analizaron los inhibidores C1 y C2 con una concentración de 1 ppm, en una solución de aceite dieléctrico con 400 ppm de DBDS, obteniendo una relación de 400:1 agente corrosivo/inhibidor, medidos a intervalos de 24 horas durante un periodo total de 72 horas (Tabla 5.).

Tabla 5. Resumen de resultados de 1 ppm de inhibidor (SC: sin corrosión, C: corrosión).

	400 ppm DBDS		
Muestra	24 horas	48 horas	72 horas
C1	SC	SC	C
C2	SC	C	C

6.8 Análisis relación agente corrosivo/inhibidor con tiempos máximos de inhibición.

Se analizaron los tiempos máximos de inhibición junto a la relación entre la concentración de agente corrosivo/inhibidor (Tabla 6.).

Tabla 6. Resumen de relación agente corrosivo inhibidor y tiempos máximos de inhibición.

Compuesto	Relación agente corrosivo/inhibidor	Tiempo (horas)
C1	200:1	96
	400:1	48
C2	200:1	72
	400:1	24

De los compuestos evaluados, el que presentó una mejor actividad inhibidora de corrosión del cobre corresponde al tris(1-metilen benzotriazolil)amina. El cual posee mejores propiedades anticorrosivas que los de compuestos evaluados anteriormente⁵.

7. Conclusiones.

- Se sintetizaron aminas terciarias de benzotriazol. La primera corresponde a tris(1-metilen benzotriazolil)amina, la segunda corresponde a N,N-dimetilmetanamina-1H-benzotriazol y la tercera corresponde a N,N-dimetilmetanamina-2H-benzotriazol.
- Se identificaron los compuestos sintetizados mediante ^1H -RMN y difracción de rayos-x
- Se evaluó la actividad inhibidora de los compuestos sintetizados. El compuesto con las tres sustituciones presenta una mejor actividad inhibidora de corrosión en comparación al que presenta una sola sustitución y compuestos basados en benzotriazol previamente evaluados.
- La capacidad anticorrosiva del compuesto C1 se debe a la mayor cantidad de centros nitrogenados que pueden interactuar con la superficie del cobre generando un mayor recubrimiento e impidiendo el acercamiento de los agentes corrosivos.

8. Bibliografía.

- ¹J. M. Lukic, S. B. Milosavljevic, and A. M. Orlovic. Degradation of the insulating system of power transformers by copper sulfide deposition: influence of oil oxidation and presence of metal passivator. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(20), 2010, 9600-9608.
- ²F. Scatiggio, V. Tumiatti, R. Maina, V. Tumiatti, M. Pompili, and R. Bartnikas. Corrosive sulfur induced failures in oil-filled electrical power transformers and shunt reactors. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 24(3), 2009, 1240-1248.
- ³V. Tumiatti, R. Maina, F. Scatiggio, M. Pompili, and R. Bartnikas. In service reduction of corrosive sulfur compounds in insulating mineral oils. In *Conference Record of the 2008 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, 284, www.ieeeexplore.ieee.org.
- ⁴A. Katritzky, S. Rachwal, and G. Hitchings. Benzotriazole: a novel synthetic auxiliary. *Tetrahedron*, 47(16-17), 1991, 2683-2732.
- ⁵F. Ocayo. Unidad de Investigación, Universidad Nacional Andrés Bello, 2016.
- ⁶E. Fluck, and P. Meiser. Preparation of Tris (chloromethyl) amine, $N(CH_2Cl)_3$. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 10(9), 1971, 653-653.
- ⁷N. Blažević, D. Kolbah, B. Belin, V. Šunjić, and F. Kajfež. Hexamethylenetetramine, a versatile reagent in organic synthesis. *Synthesis*, 1979(03), 1979, 161-176.
- ⁸T. Moeller, and A. Westlake. The syntheses and properties of trichlorophosphazochloromethane and tris (chloromethyl) amine. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 29(4), 1967, 957-960.
- ⁹A. R. Katritzky, W. Kuzmierkiewicz, and J. V. Greenhill. An improved method for the N- alkylation of benzotriazole and 1, 2, 4 triazole. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 110(9), 1991, 369-373.
- ¹⁰ASTM D1275-15, Standard Test Method for Corrosive Sulfur in Electrical Insulating Liquids, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org.